

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-087306

(43)Date of publication of application : 30.03.1999

(51)Int.Cl. H01L 21/304  
 C23F 1/08  
 C23G 3/00  
 F26B 5/02  
 H01L 21/027

(21)Application number : 09-248672

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
 <NTT>

(22)Date of filing : 12.09.1997

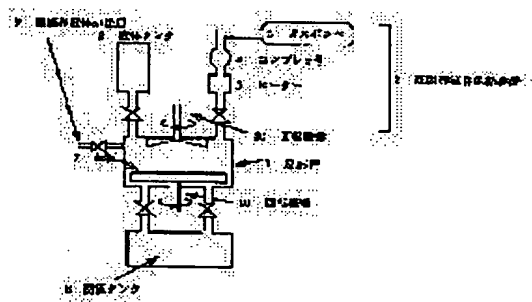
(72)Inventor : IKUTSU HIDEO

## (54) SUPERCRITICAL DRYING EQUIPMENT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable uniform cleaning, etching, development and drying processing with a supercritical liquid in the same reaction bath, by connecting a supercritical liquid supply unit with a stirring reaction bath and carrying out supercritical drying in the same bath.

SOLUTION: When an etching solution and a developer solution are introduced from a liquid tank 6 into a reaction bath 1 for setting a substrate 7 after cleaning, the inner liquid is prevented from staying at a particular part by a rotating mechanism 10, and uniform cleaning and development can be carried out. After a rinse solution is introduced from the liquid tank 6 and rinse processing is carried out, a supercritical liquid is fed from a gas cylinder 3 while the rinse solution is emitted. Thus, the rinse solution is replaced by the supercritical liquid. The supercritical liquid can be adjusted by compressing liquid carbon dioxide filled in the gas cylinder 3 and heating the compressed liquid carbon dioxide by a heater 5. After the liquid carbon dioxide is introduced and sufficiently replaces the rinse solution, the inside of the reaction bath 1 is heated to 31.4° C or higher and the internal pressure is set at 70 atm. Thus, the carbon dioxide falls into a critical state. After that, the gas is emitted.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-87306

(43)公開日 平成11年(1999)3月30日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

H O 1 L 21/304

3 5 1

H O 1 L 21/304

**3 5 1 Z**

C 2 3 F 1/08

C 2 3 F 1/08

C 2 3 G 3/00

C 2 3 G 3/00

$$Z$$

F 2 6 B 5/02

F 2 6 B 5/02

H O 1 L 21/027

H01L 21/30

570

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-248672

(22) 出願日

平成9年(1997)9月12日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 生津 英夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 純之助 (外2名)

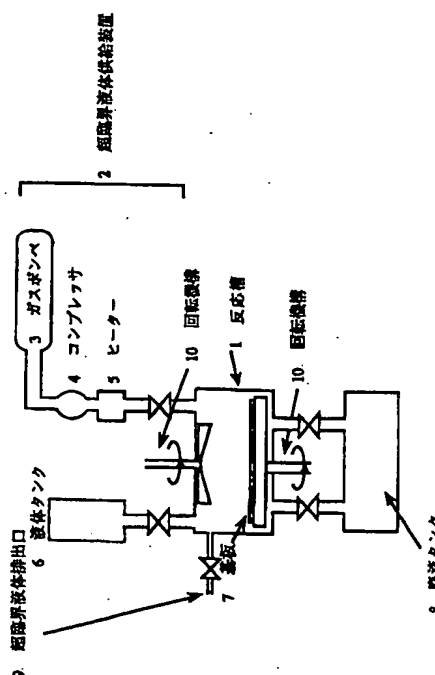
(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥装置

(57) 【要約】

【課題】 洗浄、エッチング、および現像が可能で、パターン倒れ現象を起すことのない超臨界乾燥装置。

【解決手段】 攪拌機能を有する回転機構 10a、10b により、洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体供給装置 2 からの超臨界液体導入による乾燥処理工程とを同一反応槽 1 内で行う。

( 四 )



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板を収容する反応槽と、  
薬液を貯留する液体タンクと、  
超臨界液体を前記反応槽に供給する超臨界液体供給装置と、  
前記反応槽に設けられ前記液体タンクからの薬液を導入する少なくとも1つの薬液導入手段と、  
前記反応槽に設けられた薬液の排出手段と、  
前記超臨界液体の排出口と、  
前記反応槽の液体を攪拌する攪拌手段を備えることを特徴とする超臨界乾燥装置。

【請求項2】前記攪拌手段は、前記反応槽内で攪拌翼を回転させる回転手段、若しくは前記半導体基板を回転させる回転手段の少なくとも何れか一方を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

【請求項3】前記攪拌手段は、少なくとも前記反応槽自体を揺動させる揺動機構を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

【請求項4】前記攪拌手段は、超音波振動子による超音波洗浄機構を有することを特徴とする請求項1記載の超臨界乾燥装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板の洗浄、エッチング、若しくは微細パターンを形成するための現像工程における乾燥に使用する乾燥装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年MOSLSIの大規模化に伴い、LSI製造におけるパターンの微細化が顕著に推進されるようになり、最近では幅が100nmを切るような微細パターンの形成が可能となるに至っている。このため、パターンのアスペクト比、すなわち高さ対幅の寸法比の大きいパターンが形成されるようになりつつある。

【0003】このようなパターン形成は、エッチングの施工後、洗浄→リンス洗浄（水洗）→乾燥の各工程を経てなされ、一方、基板のマスキング加工によるレジストパターンも、必然的にアスペクト比が高くなっている。レジストとは、露光により分子量、分子構造が変化し、その結果として、現像液に浸漬することによる露光部と未露光部との溶解速度差によって、パターン化される高分子薄膜のことである。この場合も現像後リンス液による処理を経て乾燥が行われる。

【0004】この微細パターン形成における乾燥時の大きな問題点として、パターン倒れという現象がみられる。これは図4に示すように、リンス液の乾燥に伴って生じ、特に、高いアスペクト比をもつパターン13では一層顕著に現れる現象であって、原理的には、図5に示すように、基板の乾燥時にパターン13とパターン13の間に残留したリンス液14と、外部の空気15との圧

力差により、パターン13に作用する曲げ力16によるものである。

【0005】この曲げ力16の大きさは、リンス液14の表面張力に依存することが報告されている（アプライド・フィジックス・レター、66巻、2655頁～2657頁）。そして、この曲げ力16は単にレジストパターン13を倒すだけでなく、シリコン等のパターン13自体にも歪みを与えるほどの力を有するため、このリンス液13の表面張力の問題は重要となっている。

【0006】この問題の解決は、表面張力の小さいリンス液を用いて乾燥すればよい。例えば、水の表面張力は約72dyn/cmであるが、メタノールでは約23dyn/cmとなり、水からの乾燥よりも水をメタノール置換した後に乾燥する方が、倒れの程度を小さく抑えることができる。さらには、20dyn/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボンを使用することは効果的であるが、たとえ僅かにしても表面張力が存在するから、倒れの低減に若干の効果があるとはいえず問題の解決策とはならず、表面張力問題を根本的に解決するには、表面張力がゼロのリンス液の使用、すなわち、超臨界液体を使用することによって可能となるものである。

【0007】超臨界液体は液体に匹敵する溶解力を有するが、表面張力、粘度は気体に近い性質を示す。従って、超臨界状態で乾燥すれば、表面張力の影響を無視することができ、パターンの倒れ現象は全く生じないことになる。一般に、二酸化炭素は低い臨界点（7.3MPa、304K）を有すると共に、化学的に安定であるため、超臨界液体として生物試料観察用試料の乾燥に用いることが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】このような超臨界液体を半導体基板の洗浄やエッチング、レジストパターンの現像工程に用いる場合、少なくとも、洗浄やエッチング、現像、さらに、リンスから超臨界液体による乾燥までを同一薬液槽内で、前工程で使用した液を置換しながら行った方がより効果的である。その理由は、別々の薬液槽で処理を行った場合の各薬液槽への移動時に乾燥するのを防止することができるからである。

【0009】しかしながら、効率よく洗浄や現像処理を行うには、薬液を攪拌することが必要であるが、本来、できるだけ生物試料にダメージを与えずに乾燥を行なうことを目的とする超臨界乾燥装置には、攪拌機能は全く付設されていなかった。従って、従来の超臨界乾燥装置を半導体の処理に転用する場合には、超臨界乾燥はできるけれども、洗浄や現像という処理は均一に行うことができないという問題点を有していた。本発明では、均一な洗浄、エッチング、現像の各工程と、超臨界液体による乾燥処理工程とを、同一反応槽で行うための装置を提供するもので、さらに端的にいえば、攪拌機能を有する半導体基板の超臨界乾燥装置を提供することを目的とし

ている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明は、攪拌機能を有する半導体基板の高圧処理装置を提供しようとするものである。すなわち、攪拌を行う手段としては、

(1) 液体(洗浄液、エッチング液、現像液またはリンス液)若しくは基板を直接的に攪拌する。

【0011】(2) 反応槽自体を回転若しくは揺動することにより間接的に液体を攪拌する。

【0012】(3) 超音波振動を利用して液体を攪拌する。

【0013】上記の攪拌手段により、均一でスムーズな洗浄、エッチング、現像およびリンス処理を行うことができるので、良好なパターンを提供することができる。さらには、同一槽内で超臨界乾燥を行うことにより、倒れのない微細なパターンの形成が可能となる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基いて説明する。

〈実施の形態1〉図1は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態1を示す図である。本実施の形態は上記(1)に基づく装置である。反応槽1内には、処理対象の基板7が収容されており、洗浄液、エッチング液、現像液若しくはリンス液などを供給する液体タンク6と、超臨界液体供給装置2が反応槽1の上部に配設されている。超臨界液体供給装置2は、超臨界液体を貯留するガスボンベ3、コンプレッサ4、ヒータ5を備える。反応槽1内には、液体を攪拌するための攪拌翼を有する回転機構10aと、基板7を回転させる回転機構10bを備えているが、何れか一方の回転機構を有するものであってもよい。また、反応槽1の下方には廃液タンク8を有する。

【0015】請求項1記載の薬液導入手段とは、例えば、図1の液体タンク6からの導入管と弁がこれに相当し、洗浄液、エッチング液、現像液若しくはリンス液の少なくとも1つを導入可能な数量を要する。反応槽に設けられた薬液の排出手段は同様に導入管と弁を含むものである。

【0016】液体タンク6から基板7がセットされた反応槽1内に洗浄液、エッチング液、現像液を導入すると、回転機構10a、10bにより、内部液体は一定部分に滞留することなく、スムーズで均一な洗浄、現像を行うことができる。反応槽1の大きさは、基板7のサイズによって決定されるが、100mm基板に適用する場合は、概ね内径200mm、高さ40mm~50mmを有し、回転機構10a、10bの軸回転数は500rpm~1000rpmである。

【0017】液体タンク6からリンス液14を導入してリンス処理を行ったのち、リンス液14を排出しながらガスボンベ3から超臨界液体を導入して、リンス液14

を超臨界液体によって置換する。超臨界液体は、例えば、ガスボンベ3に充填された液体二酸化炭素をコンプレッサ4で圧縮、ヒータ5で加熱することにより調整することができる。一方、この場合予め超臨界状態に保持された液体を導入しなくても、装置内において臨界状態にしてもよい。すなわち、例えば、液体二酸化炭素を導入してリンス液14を十分置換した後、反応槽1内を31.4℃以上に加温し内部圧力を70気圧にすることにより、二酸化炭素は超臨界状態になる。この後、緩やかにガス体を排出すれば超臨界乾燥が可能となる。

【0018】〈実施の形態2〉図2は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態2を示す図である。本実施の形態は上記(2)に基づく装置である。本実施の形態は、反応槽1の内部、および揺動機構11以外の各部構成は、実施の形態1に準じており、反応槽1の下部に揺動機構11を備え、反応槽1自体に対し、矢印A-A方向に概ね50~60回/分程度の揺動運動を付与している。本実施の形態は、回転部分のシール材が洗浄液や現像液で腐食されるおそれのある場合に好適な構造である。

【0019】〈実施の形態3〉図3は、本発明の超臨界乾燥装置の実施の形態3を示す図である。本実施の形態は上記(3)に基づく装置である。本実施の形態は、図1に示す回転機構10a、10bの接続が困難な場合に有効な構造であって、超音波振動子12を反応槽1に装着しており、概ね500Hz~1MHzの超音波振動によって基板7の表面に滞留している液体を移動させ攪拌を行う。

【0020】上記実施の形態1~実施の形態3を用いた具体的な実施例を以下に示す。

〈実施例1〉酸化膜パターンが形成されたシリコン基板7を反応槽1内にセットし、KOH水溶液を導入してシリコンにエッチングを施工し、水洗してシリコンパターンを形成する。さらに反応槽1内にエタノールを導入して水を置換してから、超臨界二酸化炭素を導入してエタノールを完全に超臨界二酸化炭素で置換した後、緩やかに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7の乾燥を行う。この結果、倒れのない良好な20nm幅のシリコンのパターンを得ることができる。

【0021】〈実施例2〉シリコン基板7上に形成したポジ形レジストZEP-520(市販)薄膜に対して電子線露光を用いてパターンを描画する。こののち、基板7を反応槽1内に導入し、攪拌しながら現像液酢酸イソアミル、および、2-プロパノールによるリンス処理を行う。超臨界二酸化炭素を導入し、2-プロパノールを完全に超臨界二酸化炭素によって置換した後、緩やかに超臨界二酸化炭素を排出させ基板7を乾燥する。この結果、倒れのない30nm幅のレジストパターンを形成することができる。

【0022】

【発明の効果】本発明の実施により、超臨界液体供給装

置と攪拌反応槽を接続させた超臨界乾燥装置を用いることにより良好な洗浄、エッチング、および現像が可能となるとともに、パターン倒れのない乾燥を行うことができる。その結果良好な微細パターンが形成でき、ひいては微細、高集積デバイスを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態2の超臨界乾燥装置を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態3の超臨界乾燥装置を示す図である。

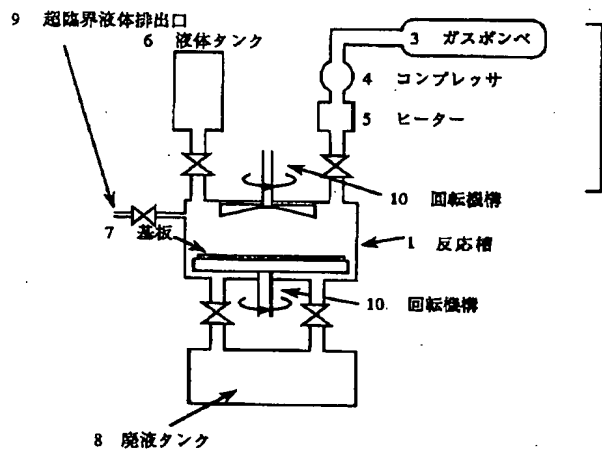
【図4】半導体パターンの倒れ現象を示す模式図である。

【図5】図4の原理を示す模式図である。

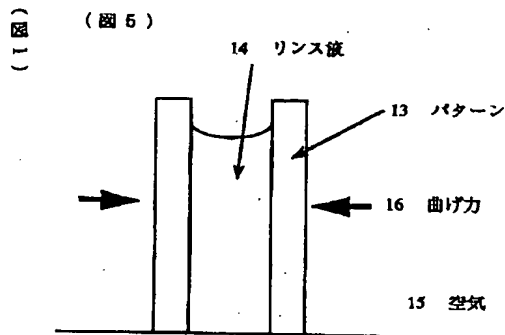
【符号の説明】

- 1…反応槽
- 2…超臨界液体供給装置
- 3…ガスボンベ
- 4…コンプレッサ
- 5…ヒーター
- 6…液体タンク
- 7…基板
- 8…廃液タンク
- 9…超臨界液体排出口
- 10 10 a、10 b…回転機構
- 11…揺動機構
- 12…振動子
- 13…パターン
- 14…リンス液
- 15…空気
- 16…曲げ力

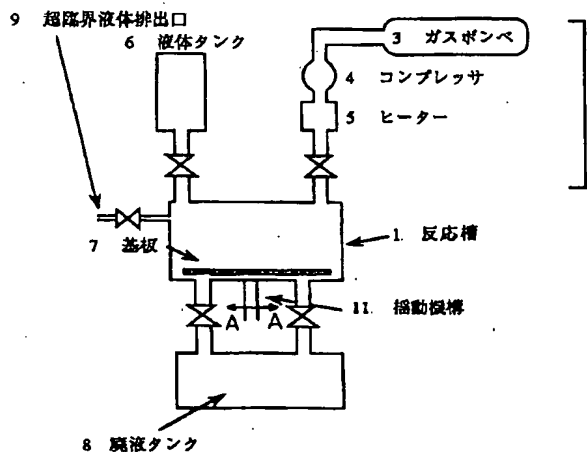
【図1】



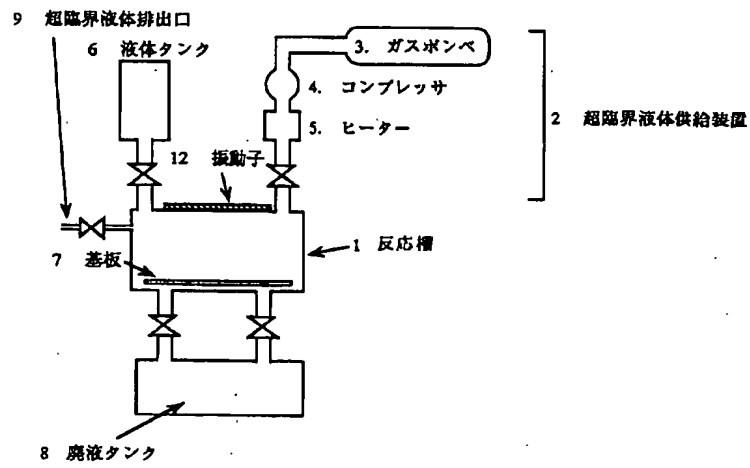
【図5】



【図2】



【図3】



(図3)

【図4】

(図4)

